

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006526

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

(21)Application number : 2000-186126

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 21.06.2000

(72)Inventor : MORIKAWA YOSUKE
TAKAGI SHINJI
YOSHIMURA KIMIHIRO
NAKADA KOICHI
SAITO HIROSHI(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE
HAVING THE SAME ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor which has a surface layer with superior durability against wear, which can maintain high image quality with satisfactory stability during storage and no generation of filming, and to provide a process cartridge and an electrophotographic photoreceptor having the electrophotographic photoreceptor.

SOLUTION: In the electrophotographic photoreceptor, having a photosensitive layer and a protective layer on a conductive support body, the protective layer contains a hardening resin and work energy W_e (nJ) of the elastic deformation and work energy W_r (nJ) of the plastic deformation of the protective layer satisfy formula (I): $32\% \leq W_e\% = W_e / (W_e + W_r) \times 100 \leq 60\%$, under an environment of at 23° C and 55% RH. The process cartridge and the electrophotographic device are equipped with the photoreceptor. Formula (I).

32% ≤ W_e% = W_e / (W_e + W_r) × 100 ≤ 60%

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-6526

(P2002-6526A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	ターマコード(参考)
G03G 5/147	502	G03G 5/147	502 2H068
	503		503
	504		504

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2000-186126(P2000-186126)	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成12年6月21日(2000.6.21)	(72)発明者	森川 陽介 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	高木 進司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	100065385 弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57)【要約】

【課題】 磨耗に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、フィルミングの発生もなく、保存変形も良好で、高品位の画質を保つことのできる電子写真感光体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層及び保護層を有*

*する電子写真感光体において、該保護層が硬化性樹脂を含有し、かつ該保護層の弾性変形の仕事量 W_e (nJ)と塑性変形の仕事量 W_r (nJ)との関係が下記式(1)を満足することを特徴とする電子写真感光体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

$$32\% \leq W_e\% = W_e / (W_e + W_r) \times 100 \leq 60\% \quad (1)$$

∴ 23℃/55%RHの環境下において

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が、硬化性樹脂*

$$32\% \leq We\% = We / (We + Wr) \times 100 \leq 60\% \quad (1)$$

∴ 23℃/55%RH環境下において

【請求項2】 前記硬化性樹脂が硬化型のフェノール樹脂である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記硬化型フェノール樹脂が、レゾール型フェノール樹脂である請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記保護層が、導電性粒子を含有する請求項1～3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記導電性粒子が金属又は金属酸化物粒子である請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記保護層が、フッ素原子含有化合物又はシロキサン化合物の少なくとも一方を含有する請求項1～5のいずれかに記載の電子写真感光体。

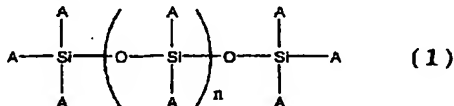
【請求項7】 前記保護層が、潤滑性粒子を含有する請求項1～6のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記潤滑性粒子が、フッ素原子含有樹脂粒子、シリコン粒子及びシリコン粒子の少なくとも一つである請求項7に記載の電子写真感光体。

【請求項9】 前記フッ素原子含有化合物が含フッ素シランカップリング剤、フッ素変性シリコンオイル及びフッ素系界面活性剤からなる群より選択される請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項10】 前記シロキサン化合物が下記一般式(1)で示されるシロキサン化合物である請求項6に記載の電子写真感光体。

【化1】



(式中、Aは水素原子又はメチル基であり、かつ、Aの全部における水素原子の割合は0.1～50%の範囲、nは0以上の正の整数である)

【請求項11】 前記保護層に用いられるレゾール型フェノール樹脂が、アミン系化合物を用いて作製される樹脂である請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項12】 前記アミン系化合物が、アンモニアを除くアミン系化合物である請求項11に記載の電子写真感光体。

【請求項13】 前記硬化型フェノール樹脂が熱により硬化する熱硬化型フェノール樹脂である請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の電子写真感光体上に

*を含有し、かつ該保護層の弾性変形の仕事量 We (nJ)と塑性変形の仕事量 Wr (nJ)との関係が式(1)を満足することを特徴とする電子写真感光体。

残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つ的手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項15】 請求項1～13のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体にトナーで現像する現像手段、及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体並びに該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体は、帯電、露光、現像、転写、クリーニング及び除電等の手段が繰り返し適用される。帯電及び露光により形成された静電潜像は、トナーをいわれる微粒子状の現像剤によりトナー画像となる。更に、このトナー画像は転写手段により紙等の転写材に転写されるが、全てのトナーが転写されるわけではなく、一部が電子写真感光体上に残留する。

【0003】この残留トナーの量が多いと、転写材の画像は、更に転写不良が生じる所謂ボソ抜け状となり、画像の均一性に欠けるだけでなく、電子写真感光体へのトナーの融着やフィルミングの発生という問題が生じる。これらの問題に対して、電子写真感光体の表面層の離型性を向上することが求められている。

【0004】また、電子写真感光体は上述のような電気的及び機械的外力が直接加えられるために、それらに対する耐久性が求められている。具体的には、摺擦による表面の磨耗や傷の発生、また、帯電時に発生するオゾンや NO_x 等の活性物質の付着による表面層の劣化等に対する耐久性が要求される。

【0005】電子写真感光体に要求される上記のような要求を満たすために、各種の保護層を設ける試みがなされている。なかでも、樹脂を主成分とする保護層は数多く提案されている。例えば、特開昭57-30846号公報には樹脂に導電性粉末として金属酸化物を添加することにより抵抗を制御することのできる保護層が開示されている。

【0006】電子写真感光体の保護層に金属酸化物を分散するのは、保護層自体の電気抵抗を制御し、電子写真プロセスの繰り返しに伴う電子写真感光体内での残留電

位の増加を防止するのがその主な目的であり、他方、電子写真感光体用の保護層の適切な抵抗値は $10^{10} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが知られている。しかしながら、前記の範囲の抵抗値においては、保護層の電気抵抗はイオン電導によって影響を受け易く、そのために環境の変化によって電気抵抗が大きく変化する傾向にある。特に、金属酸化物を膜中に分散している場合には、金属酸化物表面の吸水性が高いために、全環境において、しかも、電子写真プロセスの繰り返しを行う際に、保護層の抵抗を前記範囲に保つことはこれまで非常に困難であった。

【0007】我々は、種々検討の結果、保護層が、硬化型フェノール樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体を用いることにより、保護層の電気抵抗の環境による変化を大幅に改善することができ、全環境において、優れた電子写真特性を有する電子写真感光体を得ることができた。

【0008】しかしながら、一般的に硬化性樹脂は、硬く削れにくい、脆く傷つき易い性質があり、電子写真感光体に用いると表面傷の発生やフィルミングの発生という問題が生じることがあった。特に、硬化型フェノール*

$$32\% \leq We\% = We / (We + Wr) \times 100 \leq 60\% \quad (I)$$

∴ 23℃/55%RHの環境下において

また、本発明に従って、上記電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジが提供される。

【0013】更に、本発明に従って、上記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、及び転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0015】保護層の弾性変形率の測定は、ドイツ、FISCHER社製硬度計(H100VP-HCU)を用いて測定した。サンプルの作製は、下地の影響を受けないように約10μmの膜厚で作製した。よって、下地 ※

$$We\% = We / (We + Wr) \times 100 \quad (II)$$

∴ 23℃/55%RH環境下において本発明において 40★子写真感光体であることである。
は、上記弾性変形率We%が下記式(I)を満足する電★

$$32\% \leq We\% = We / (We + Wr) \times 100 \leq 60\% \quad (I)$$

∴ 23℃/55%RH環境下において

【0019】一般に、弾性とは外力によってひずみ(変形)をうけた物体がそのひずみを元に戻そうとする性質であり、その物体が弾性限界を超すか、又はその他の影響で外力を取り去った後もひずみの一部として残るのが塑性変形分である。つまり、弾性変形率We%の値が大きいほど弾性変形分が大きく、We%の値が小さいほど塑性変形分が大きいことを意味する。

*ル樹脂は、脆い性質があり、上記問題が生じることがあった。

【0009】また、接触帯電器を電子写真感光体に接触したままで、高温/高湿の環境下に約30日間放置すると、物理的にへこみを生じる問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、磨耗に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、フィルミングの発生もなく、保存変形も良好で、高品位の画質を保つことのできる電子写真感光体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が硬化性樹脂を含有し、かつ該保護層の弾性変形の仕事量We(nJ)と塑性変形の仕事量Wr(nJ)との関係が下記式(I)を満足することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0012】

※は、ガラスプレート、アルミニウム板又はアルミニウムシリンダー上等であり、特に限定されるものでない。硬化条件等は、電子写真感光体作製の時と全く同様にして行った。硬度計の測定条件は、四角錐で先端の対面角136°のダイヤモンド圧子で荷重をかけて保護層の膜に1μmまで押し込み、荷重をかけた状態での押し込み深さを電氣的に検出して読取る。

【0016】硬度計で測定された例を図1に示す。横軸は押し込み深さ3(μm)で、縦軸は荷重L(mN)である。弾性変形の仕事量We(nJ)は、図1中のC-B-D-Cで囲まれる面積で表され、塑性変形の仕事量Wr(nJ)は、図1中のA-B-C-Aで囲まれる面積で表される。本発明の式(I)に記載の弾性変形率We%は、下記式(II)で表される。

【0017】

【0020】保護層上での弾性変形率が前述の式(I)のように32%より大きいときは問題なく、小さいときは保護層が感光層よりかなり脆い膜であることより、キズがつき易くなり、また耐久によりフィルミングの発生が起り易い。また、弾性変形率We%が式(I)に示す60%より大きくなるとも通常状態ではあまり問題とはならないが、接触帯電器をある条件下で接触したままで高温/高湿の環境下に約30日間放置すると、物

理的にへこみを生じるようになる。通常、弾性分が大きいというのは、へこみも回復し易い性質ということであるが、この様にへこみになるのは、なぜだかわからないが、薄膜の保護層上にある程度の圧力で接触を続けると保護層自体は弾性的に変化しても下地である感光層がその弾性変形に順応できなくなるのかもしれないと予想している。

【0021】本発明において、保護層に用いられる樹脂は、表面硬度及び耐摩耗性の点から硬化性樹脂を用いている。即ち、熱又は光等によって硬化するモノマー又はオリゴマーを含有する樹脂の溶液を保護層の塗工液とし、これを感光層上に塗工、硬化させて保護層を形成する。熱又は光等によって硬化するモノマー又はオリゴマーとは、例えば分子の末端に熱又は光等のエネルギーによって重合反応を起こす官能基を有するもので、このうち、分子の構造単位の繰り返しが2～20程度の比較的大きな分子がオリゴマー、構成単位が1つのものがモノマーである。

【0022】該重合反応を起こす官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基及びアセトフェノン基等の炭素-炭素二重結合を有する基、シラノール基、更に環状エーテル基等の開環重合を起こすもの、及びフェノール+ホルムアルデヒドのように2種類以上の分子が反応して重合を起こすもの等が挙げられる。本発明においては、特に硬化型のフェノール樹脂を用いることが好ましい。更に、熱硬化型のレゾール型のフェノール樹脂を用いることがより好ましい。通常、レゾール型フェノール樹脂は、フェノール類化合物とアルデヒド類化合物とをアルカリ触媒下で製造される。これに用いられる主たるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、パラアルキルフェノール、パラフェニルフェノール、レゾルシン及びビスフェノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール及びアセトアルデヒド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】これらのフェノール類とアルデヒド類とをアルカリ触媒下で反応させ、モノメチロールフェノール類、ジメチロールフェノール類、トリメチロールフェノール類のモノマー、及びそれらの混合物、又はそれらをオリゴマー化されたもの、及びモノマーとオリゴマーの混合物を作製する。この時、用いられるアルカリ触媒として、 NaOH 、 KOH 及び Ca(OH)_2 等のアルカリ金属、及びアルカリ土類金属の水酸化物やアミン系触媒が用いられるが、高湿の環境下での抵抗の変動を考慮するとアミン系触媒を用いることがより好ましい。アミン系触媒として、アンモニア、ヘキサメチレンテトラミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びトリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、溶液の安定性よりアン

モニアを除くアミン系触媒を用いることがより好ましい。

【0024】残留電位を下げるために保護層に導電性粒子を分散し添加することもできるが、本発明で用いられる導電性粒子としては、金属、金属酸化物及びカーボンブラック等が挙げられる。金属としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀及びステンレス等、又はこれらの金属をプラスチックの粒子の表面に蒸着したもの等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズ及びアンチモンをドーブした酸化ジルコニウム等が挙げられる。これらは単独で用いることも、2種以上を組み合わせることもできる。2種以上を組み合わせる場合は、単に混合しても、固溶体や融着の形にしてもよい。

【0025】本発明において用いられる導電性粒子の平均粒径は、保護層の透明性の点で $0.3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、本発明においては、上述した導電性粒子の中でも透明性の点で金属酸化物を用いることが特に好ましい。

【0026】本発明において用いられる潤滑性粒子としては、フッ素原子含有樹脂粒子、シリコン粒子及びシリコン粒子が好ましく、より好ましくはフッ素原子含有樹脂粒子である。更に、これらを2種以上混合してもよい。

【0027】フッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体の中から1種あるいは2種以上を適宜選択するのが好ましいが、特に、四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂粒子の分子量や粒子の粒径は、適宜選択することができ、特に制限されるものではない。

【0028】このフッ素原子含有樹脂を導電性粒子と共に樹脂溶液中で相互の粒子を凝集させないように、フッ素原子含有化合物を導電性粒子の分散時に添加したり、また導電性粒子の表面をフッ素原子含有化合物で表面処理するとよい。フッ素原子含有化合物を添加又は導電性粒子に表面処理を行うことにより、フッ素原子含有化合物のない場合に比べて、樹脂溶液中での導電性粒子とフッ素原子含有樹脂粒子の分散性及び分散安定性が格段に向上した。また、フッ素原子含有化合物を添加し導電性粒子を分散した液、又は表面処理を施した導電性粒子を分散した液に、フッ素原子含有樹脂粒子を分散することによって分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも非常に安定した分散性のよい塗工液が得られる。

【0029】本発明におけるフッ素原子含有化合物とし

ては、含フッ素シランカップリング剤、フッ素変性シリ
コーンオイル及びフッ素系界面活性剤等が挙げられる。

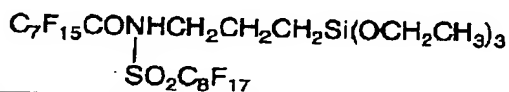
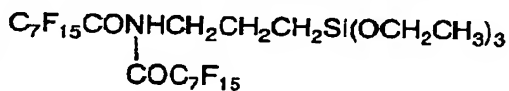
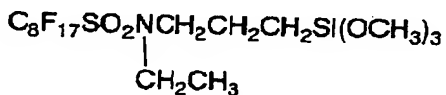
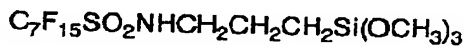
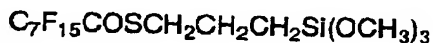
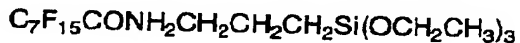
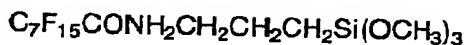
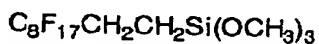
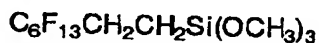
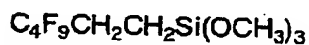
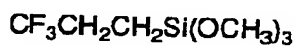
*これらの化合物に限定されるものではない。

【0030】

表1～表3に好ましい化合物例を挙げるが、本発明はこ*

【表1】

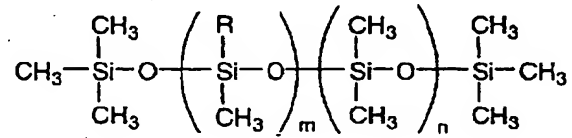
フッ素シランカップリング剤の具体例



【0031】

【表2】

フッ素変性シリコンオイルの具体例

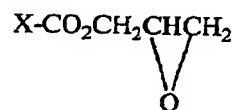
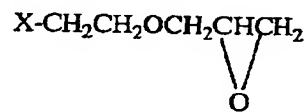
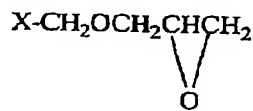
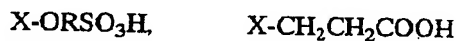
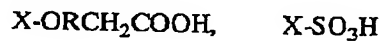
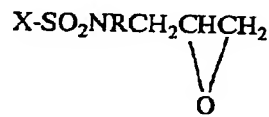
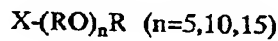
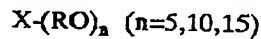
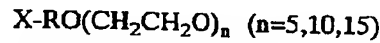
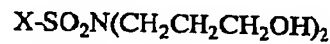
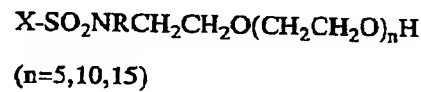


R: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ m 及び n: 正の整数

【0032】

【表3】

フッ素系界面活性剤の具体例



R:アルキル基、アリル基、アラルキル基

X: $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 等のフッ化カーボン基

【0033】導電性粒子の表面処理方法としては、導電性粒子と表面処理剤とを適当な溶剤中で混合、分散し、表面処理剤を導電性粒子表面に付着させる。分散の方法としては、ボールミルやサンドミル等の通常の分散手段を用いることができる。次に、この分散溶液から溶剤を除去し、導電性粒子表面に固着させればよい。また、必要に応じて、この後に更に熱処理を行ってもよい。また、処理液中には反応促進のための触媒を添加することもできる。更に、必要に応じて表面処理後の導電性粒子に更に粉碎処理を施すことができる。

【0034】導電性粒子に対するフッ素原子含有化合物

の割合は、粒子の粒径にも影響を受けるが、表面処理済みの導電性粒子全質量に対し、1~65質量%が好ましく、特に1~50質量%が好ましい。表面処理量の測定は、表面処理された金属又は金属酸化物粒子をTG-DTAを用いて505℃に加熱した後の質量変化量から、又はるつばによる強熱減量法を用いて500℃/2時間後の質量変化量から求められる。

【0035】以上のように、フッ素原子含有化合物を添加した後に導電性粒子を分散する、又は、フッ素原子含有化合物によって表面処理された導電性粒子を用いることにより、フッ素原子含有樹脂粒子の分散が安定し、滑

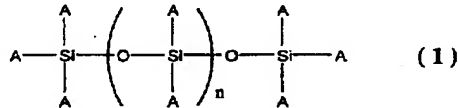
り性及び離型性に優れた保護層を形成することができる。しかしながら、最近のカラー化、高画質化、高安定化が進み、より環境に対する安定化を求めるようになり、保護層にもより一層の環境安定性を求めるようになってきた。

【0036】本発明において用いる保護層用の結着剤樹脂としては、保護層の抵抗の環境変動が小さく、表面硬度が硬く、耐磨耗性に優れ、更に微粒子の分散性、分散後の安定性の点から、特に硬化型フェノール樹脂を用いた。生産性を考慮し、レゾール型フェノール樹脂がより好ましい。

【0037】更に、本発明においては、より環境安定性のある保護層とするために、下記一般式(1)で示されるシロキサン化合物を導電性粒子分散時に添加したり、又は、予め表面処理を施した導電性粒子を混合することにより、更に環境安定性により優れた保護層を得ることができた。

【0038】

(化2)



【0039】式中、Aは水素原子又はメチル基であり、かつ、Aの全部における水素原子の割合は0.1～50%の範囲、nは0以上の整数である。

【0040】このシロキサン化合物を添加後に分散した塗工液、又はこれを表面処理した導電性金属酸化物微粒子を溶剤と共に分散し、更にバインダーを添加することによって、分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも安定した分散性の良い塗工液が得られ、更にこの塗工液より形成した保護層は透明性が高く、耐環境性に特に優れた膜が得られた。更に、保護層に用いる樹脂が硬化型フェノール樹脂の場合、保護層の膜厚又はその他の条件により、スジ状のムラになったりセルを形成したりする場合も見られるが、前述のシロキサン化合物を添加、又はこれを表面処理した導電性微粒子を用いることにより、スジ状のムラやセルの形成を抑制することができ、レベリング剤の効果という予期せぬ効果もあった。

【0041】一般式(1)で示されるシロキサン化合物の分子量は、特に制限されるものではないが、表面処理をする場合は、その容易さからは粘度が高すぎない方がよく、重量平均分子量で数百～数万程度が適当である。

【0042】表面処理の方法としては、湿式・乾式の二通りがある。湿式処理では、導電性金属酸化物粒子と一般式(1)で示されるシロキサン化合物とを溶剤中で分散し、該シロキサン化合物を微粒子表面に付着させる。分散の手段としては、ボールミルやサンドミル等の一般の分散手段を使用することができる。次に、この分散溶液を導電性金属酸化物微粒子表面に固着させる。この熱

処理においては、シロキサン中のSi-H結合が熱処理過程において空気中の酸素によって水素原子の酸化が起こり、新たなシロキサン結合ができる。その結果、シロキサンが三次元構造にまで発達し、導電性金属酸化物微粒子表面がこの網状構造で包まれる。このように表面処理は、該シロキサン化合物を導電性金属酸化物微粒子表面に固着させることによって完了するが、必要に応じて処理後の微粒子に粉碎処理を施しても良い。

【0043】乾式処理においては、溶剤を用いずに該シロキサン化合物と導電性金属酸化物微粒子とを混合し混練を行うことによってシロキサン化合物を微粒子表面に付着させる。その後は湿式処理と同様に熱処理、粉碎処理を施して表面処理を完了する。

【0044】本発明における導電性金属酸化物微粒子に対するシロキサン化合物の割合は、微粒子の粒径やシロキサン中のメチル基と水素原子の比率等に依存するが、1～50質量%が好ましく、特に3～40質量%が好ましい。

【0045】樹脂と導電性粒子との割合は、直接的に保護層の抵抗を決定する値であり、保護層の抵抗が $10^{10} \sim 10^{13} (\Omega \cdot \text{cm})$ の範囲になるように設定する。膜強度的には、導電性粒子の量が増えれば増えるほど弱くなるため、導電性粒子の量は、保護層の抵抗及び残留電位が許容できる範囲において、少なくする方が好ましい。保護層の膜厚は、0.1～10 μm が好ましく、特に0.5～7 μm が好ましい。

【0046】本発明においては、前記保護層中に、分散性、結着性及び耐候性を向上させる目的で、カップリング剤及び酸化防止剤等の添加物を加えてもよい。

【0047】次に、感光層について説明する。

【0048】本発明の電子写真感光体は積層構造を有する。図2(a)の電子写真感光体は、導電性支持体4の上に電荷発生層3、電荷輸送層2が順に設けており、更に最表面に保護層1を設けている。また、図2(b)、(c)の様に導電性支持体と電荷発生層の間に、結着層5、更には干渉縞防止等を目的とする下引き層6を設けてもよい。

【0049】導電性支持体4としては、支持体自身が導電性を持つもの、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金又はステンレス等を用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金又は酸化インジウム-酸化スズ合金等を真空蒸着によって被膜形成された層を有する前記導電性支持体やプラスチック、導電性微粒子(例えばカーボンブラック、酸化スズ、酸化チタン及び銀粒子等)を適当な結着樹脂と共にプラスチックや紙に含浸した支持体、導電性結着樹脂を有するプラスチック等を用いることができる。

【0050】また、導電性支持体と感光層の間には、バリア機能と接着機能を持つ結着層(接着層)を設けることができる。結着層は、感光層の接着性改良、塗工性

改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、及び感光層の電氣的破壊に対する保護等のために形成される。結着層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド、変性ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン又は酸化アルミニウム等によって形成できる。結着層の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0051】本発明に用いられる電荷発生材料としては、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、多環キノン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、ビリリウム染料、チオビリリウム染料、スクアリリウム染料、シアニン染料、キサンテン色素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、硫化カドミウム及び酸化亜鉛等が挙げられる。

【0052】電荷発生層用塗料に用いる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生材料の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としては、アルコール類、スルホキシド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類又は芳香族化合物等を用いることができる。

【0053】電荷発生層3は、前記の電荷発生材料を質量比で0.3～4倍量の結着剤樹脂及び溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター又はロールミル等の方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0054】電荷輸送材料としては、ヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物又はポリアリールアルカン系化合物等を用いることができる。

【0055】電荷輸送層2は、一般的には前記の電荷輸送材料と結着剤樹脂とを溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送材料と結着剤樹脂との混合割合（質量比）は、2:1～1:2程度である。溶剤としては、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル類、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、又はクロロベンゼン、クロロホルム及び四塩化炭素等の塩素系炭化水素類等が用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法及びスピンナーコーティング法等のコーティング法を用いることができ、乾燥は $10^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に好ましくは $20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で、5分～5時間が好ましく、特に好ましくは10分～2時間の時間で送風乾燥又は静止乾燥下で行うことができる。

【0056】電荷輸送層2を形成するのに用いられる結着剤樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポ

リエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂及び不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂及びジアリルフタレート樹脂が挙げられる。電荷輸送層の膜厚は、 $5\sim 40\mu\text{m}$ が好ましく、特に $10\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。

10 【0057】また、電荷発生層あるいは電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤及び潤滑剤等の種々の添加剤を含有させることができる。

【0058】更に、前記感光層上に、前記保護層を塗布、硬化させて成膜する。

【0059】図3に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いた電子写真装置の概略構成を示す。

20 【0060】図において、11はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸12を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体11は、回転過程において、一次帯電手段13によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光14を受ける。こうして電子写真感光体11の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

30 【0061】形成された静電潜像は、次いで現像手段15によりトナー現像され、不図示の給紙部から電子写真感光体11と転写手段16との間に電子写真感光体11の回転と同期して取り出されて給紙された転写材17に、電子写真感光体11の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段16により順次転写されていく。

【0062】トナー画像の転写を受けた転写材17は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段18へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

40 【0063】像転写後の電子写真感光体11の表面は、クリーニング手段19によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光20により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、前露光は必ずしも必要ではない。

50 【0064】本発明においては、上述の電子写真感光体11、一次帯電手段13、現像手段15及びクリーニング手段19等の構成要素のうち、複数のものを容器21に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段13、現像手

17

段15及びクリーニング手段19の少なくとも一つを電子写真感光体11と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段22を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジとすることができ

【0065】また、露光光14は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0066】本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0067】

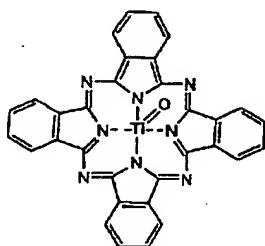
【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は質量部を表す。

【0068】（実施例1）以下、本発明を実施例により説明する。ここでは、 $\phi 30\text{mm} \times 260.5\text{mm}$ のアルミニウムシリンダーを支持体として、この上にポリアミド樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ製）の5質量%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、膜厚が0.5 μm の下引き層を設けた。

【0069】次に、下記構造式（2）で、CuK α の特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有する

【0070】

【化3】



(2)

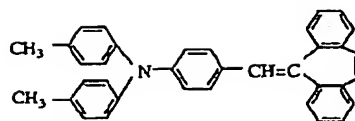
オキシチタニウムフタロシアニン顔料4部、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：BX-1、積水化学（株）製）2部、及びシクロヘキサノン80部を、 $\phi 1\text{mm}$ ガラスビーズを用いたサンドミル装置で、4時間ほど分散した。

【0071】次いで、下記構造式（3）の化合物10部、

【0072】

【化4】

18



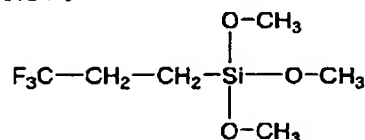
(3)

及びビスフェノールZ型ポリカーボネート（商品名：Z-200、三菱ガス化学（株）製）10部を、モノクロロベンゼン100部に溶解した。この溶液を、前記電荷発生層上に塗布し、 105°C で1時間をかけて熱風乾燥し、膜厚が20 μm の電荷輸送層を形成した。

【0073】次に、保護層として、下記構造式（4）で表面処理した（処理量7%）アンチモンドープ酸化スズ超微粒子50部、

【0074】

【化5】



(4)

エタノール150部を、サンドミルにて、66時間かけて分散を行い、更に、ポリテトラフルオロエチレン微粒子（平均粒径0.18 μm ）20部を加えて2時間分散を行った。その後、レゾール型フェノール樹脂（商品名：PL-4804、アンモニア以外のアミン系化合物含有、群衆化学（株）製）を樹脂成分として25部を溶解し、調合液とした。

【0075】この調合液を用いて、先の電荷輸送層上に浸漬塗布法により、膜を形成し、 145°C の温度で1時間かけて熱風乾燥して保護層を得た。このとき、得られた保護層の膜厚測定は、薄膜のため光の干渉による瞬間マルチ測光システムMCPD-2000（大塚電子（株）製）を用いて測定し、その膜厚は3 μm であった。また、弾性変形測定用サンプルとして、ガラスプレート上に同様に保護層調合液をワイヤーバーにより塗布し、硬化条件等は上記電子写真感光体の作製時と同様にして行い、サンプルを作製し、前述したFISCHER社製硬度計（H100VP-HCU）を用いて測定した。この時、得られた膜の膜厚は、10 μm であった。

【0076】試験の評価は、キヤノン（株）製LBP-NX（ローラー接触帯電、AC/DC印加）を用いて行った。評価として、初期画像、更に3000枚の耐久後の画像、及び削れ量の測定をした。更に、へこみ試験として、帯電ローラーを約5kgの圧力で電子写真感光体表面に押し当てた状態で、 $40^\circ\text{C}/95\%\text{RH}$ の環境下に1ヶ月放置した後に画像評価を行った。それらの結果を表4に示す。

【0077】（実施例2）実施例1において、前記構造式（4）に記載の化合物で表面処理した（処理量7%）アンチモンドープ酸化スズ微粒子を50部から20部に

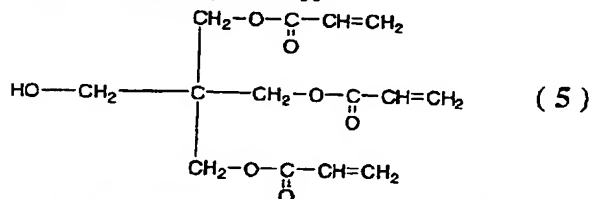
代え、メチルヒドロジェンシリコンオイル（商品名：KF99、信越シリコン（株）製）で表面処理した（20%）アンチモンドープ酸化スズ微粒子30部を更に添加分散した以外は、実施例1と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0078】（実施例3）実施例1において、前記構造式（4）に記載の化合物で表面処理したアンチモンドープ酸化スズ微粒子に代えて、表面処理を施す以前のアンチモンドープ酸化スズ微粒子（商品名：T-1、三菱マテリアル（株）製）を50部とし、更に、前記構造式（4）に記載のフッ素原子含有化合物（商品名：LS-1090、信越シリコン（株）製）を5部、メチルヒドロジェンシリコンオイル（商品名：KF-99、信越シリコン（株）製）を5部添加し、分散した以外は、実施例1と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0079】（実施例4～6）実施例2において、フェノール樹脂をPL-4804に代えて、PL-4852（アンモニア以外のアミン系化合物含有、群栄化学（株）製）、PL-5294（アミン系化合物含有せず、群栄化学工業（株）製）、BKS-316（アンモニア以外のアミン系化合物含有、昭和高分子（株）製）に代えた以外は、実施例2と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0080】（実施例7）実施例4において、フェノール樹脂の樹脂成分として25部添加することに代えて、50部添加した以外は、実施例4と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0081】（実施例8）実施例5において、酸化スズ微粒子、及びフッ素原子含有樹脂粒子等を添加せずにレ*30



を溶解して調合液を作製し、前記感光層上に浸漬塗布法により膜を形成し、高圧水銀灯にて800mW/cm²の光強度で30秒間光硬化を行い、その後120℃で100分間熱風乾燥して保護層を作製した以外は、実施例1と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0088】（比較例8）実施例1において、保護層として、前記構造式（3）で示される化合物10部、ビスフェノールZ型ポリカーボネート（商品名：Z-200、三菱ガス化学（株）製）10部をモノクロロベンゼン200部に溶解し、更にポリテトラフルオロエチレン微粒子をフッ素含有化合物（商品名：GF-300、東

*ゾール型フェノール樹脂PL-5294のみを塗布し、膜厚が1.5μmの保護層を設けた以外は、実施例5と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0082】（実施例9）実施例5において、硬化温度を145℃から120℃に代えた以外は、実施例5と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0083】（実施例10）実施例2において、レゾール型フェノール樹脂（PL-4804）を、ノボラック型フェノール樹脂（CMK-2400：昭和高分子（株）製）に代え、更に、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンを1.5部を添加した以外は、実施例2と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0084】（比較例1及び2）実施例1において、フェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン（KF-50500CS：信越シリコン（株）製）に代え、樹脂成分として、40部、および20部にした以外は、実施例1と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0085】（比較例3、4及び5）実施例1において、フェノール樹脂を熱硬化性シリコン樹脂（XR31-A2105：東芝シリコン（株）製）に代え、樹脂成分として、60部、50部及び40部にした以外は、実施例1と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0086】（比較例6及び7）実施例1において、下記構造式（5）に代え、樹脂成分として120部及び150部添加し、更に光重合開始剤として2-メチルチオキサンソン6部

【0087】

【化6】

亜合成（株）製）を用いて分散した溶液を添加して、ポリテトラフルオロエチレン微粒子が全固形分に対して10%になるように調合し、これを保護層溶液として、スプレー塗布法により3μmの保護層を形成した以外は、実施例1と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0089】（比較例9）実施例10において、硬化剤のヘキサメチレンテトラミンを添加しなかった以外は、実施例10と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0090】

【表4】

表4

	We (%)	初期の 画像評価	3000枚耐久 後の削れ量 (μm)	耐久後の 画像評価	へこみ試験後の 画像評価
実施例 1	42	良好	0.15	良好	良好
2	42	良好	0.15	良好	良好
3	42	良好	0.15	良好	良好
4	45	良好	0.12	良好	良好
5	38	良好	0.23	良好	良好
6	35	良好	0.20	良好	良好
7	50	良好	0.10	良好	良好
8	60	良好	0.12	良好	若干へこみ
9	32	良好	0.30	若干キス多し	良好
10	38	良好	0.20	良好	良好
比較例 1	30	良好	0.30	フィルミング	良好
2	28	クラック	0.30	フィルミング	良好
3	31	良好	0.40	フィルミング	良好
4	29	良好	0.35	フィルミング	良好
5	27	クラック	0.35	フィルミング	良好
6	62	良好	0.14	良好	へこみスジ画像
7	66	良好	0.13	良好	へこみスジ画像
8	42	良好	3.00	良好	良好
9	42	良好	2.50	良好	良好

【0091】表4に示すように、導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が、硬化性樹脂を含有し、かつ該保護層の弾性変形の*

$$32\% \leq We\% = We / (We + Wr) \times 100 \leq 60\% \quad (1)$$

∴ 23℃/55%RH環境下において

磨耗に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、フィルミングの発生もなく、保存安定性も良好で、高品位の画質を安定に保つことのできる電子写真感光体を供給できた。また更に、該電子写真感光体を有し、高品位の画質を安定に保つことができるプロセスカートリッジ並びに電子写真装置を供給することができた。

$$32\% \leq We\% = We / (We + Wr) \times 100 \leq 60\% \quad (1)$$

∴ 23℃/55%RH環境下において

磨耗に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、フィルミングの発生もなく、保存安定性も良好で、高品位の画質を安定に保つことのできる電子写真感光体を供給できた。また更に、該電子写真感光体を有し、高品位の画質を安定に保つことができるプロセスカートリッジ並びに電子写真装置を供給することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の硬度を荷重(mN)一押し込み深さ(μm)で示した図である。

【図2】本発明の電子写真感光体の層構成を示す図である。

【図3】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いる電子写真装置の概略構成の例を示す図

*仕事量We(nJ)と塑性変形の仕事量Wr(nJ)との関係が式(1)を満足することを特徴とする電子写真感光体により、

※【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が、硬化性樹脂を含有し、かつ該保護層の弾性変形の仕事量We(nJ)と塑性変形の仕事量Wr(nJ)との関係が式(1)を満足することを特徴とする電子写真感光体により、

である。

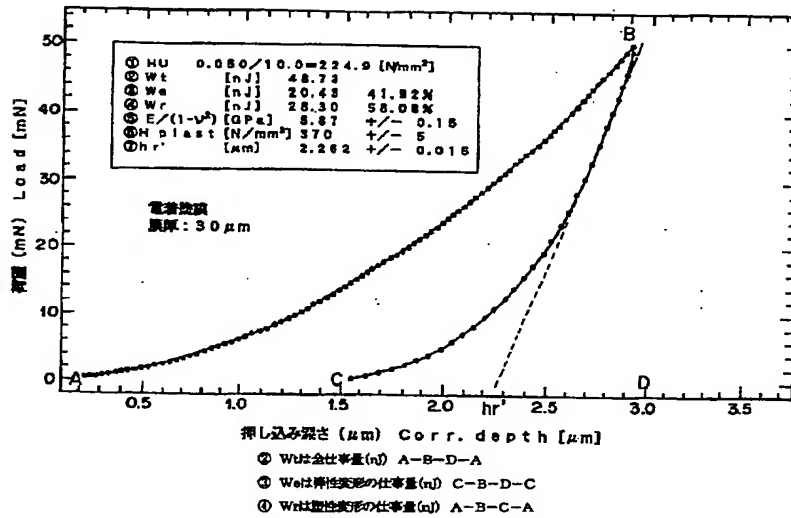
【符号の説明】

- 1 保護層
- 2 電荷輸送層
- 3 電荷発生層
- 4 導電性支持体
- 5 結着層
- 6 下引き層
- 11 電子写真感光体
- 12 軸
- 13 帯電手段
- 14 露光光
- 15 現像手段
- 16 転写手段

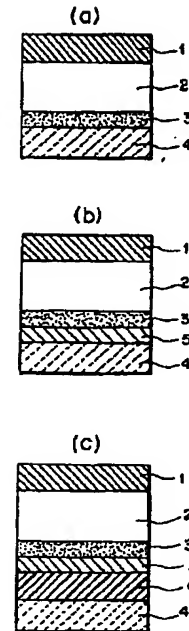
- 17 転写材
18 定着手段
19 クリーニング手段

- * 20 前露光光
21 プロセカートリッジ容器
* 22 案内手段

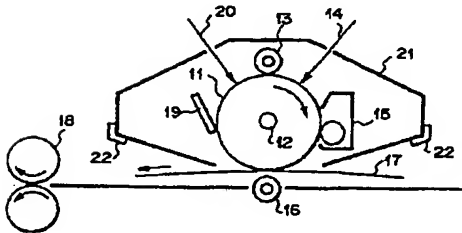
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 吉村 公博
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 中田 浩一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 齊藤 宏
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA05 AA06 AA08
BA58 BA61 B831 B834 B835
BB58 CA37 FA02 FA03 FA27